

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

03 August 2000 (03.08.00)

International application No.:

PCT/JP00/00452

Applicant's or agent's file reference:

R435.MS-158

International filing date:

28 January 2000 (28.01.00)

Priority date:

28 January 1999 (28.01.99)

Applicant:

NAKAGAWA, Yoshiki et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

26 June 2000 (26.06.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

P/ TENT COOPERATION TREAT

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

YASUTOMI, Yasuo
Chuo Building
4-20, Nishinakajima 5-chome
Yodogawa-ku
Osaka-shi
Osaka 532-0011
JAPON

Date of mailing (day/month/year)

29 November 2000 (29.11.00)

Applicant's or agent's file reference

R435.MS-158

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/JP00/00452

International filing date (day/month/year)

28 January 2000 (28.01.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☐

the applicant

☐

the inventor

☒

the agent

☐

the common representative

Name and Address

1) YASUTOMI, Yasuo
2) FURUTANI, Shinya
3) MURAKAMI, Kanako
Recruit Shin Osaka Bldg. 4F
14-22, Nishinakajima 5-chome
Yodogawa-ku
Osaka-shi, Osaka 532-0011
Japan

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

06-6300-3556

Facsimile No.

06-6300-3557

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐

the person

☐

the name

☒

the address

☐

the nationality

☐

the residence

Name and Address

Chuo Building
4-20, Nishinakajima 5-chome
Yodogawa-ku
Osaka-shi, Osaka 532-0011
Japan

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

06-6300-3556

Facsimile No.

06-6300-3557

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒

the receiving Office

☐

the designated Offices concerned

☐

the International Searching Authority

☒

the elected Offices concerned

☒

the International Preliminary Examining Authority

☐

other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Y. KUWAHARA

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference R435.MS-158	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/00452	International filing date (day/month/year) 28 January 2000 (28.01.00)	Priority date (day/month/year) 28 January 1999 (28.01.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 8/00, 8/08, 8/30, 8/42, 20/10, 4/40, 4/06		
Applicant KANEKA CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 26 June 2000 (26.06.00)	Date of completion of this report 11 December 2000 (11.12.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00452

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP00/00452

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-12,20-51	YES
	Claims	13-19	NO
Inventive step (IS)	Claims	1-12,20-51	YES
	Claims	13-19	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-51	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 10-509475, A (Carnegie-Mellon University) 14 September 1998 (14.09.98) & US, 5523359 A & EP, 802934, A

Document 2: JP, 1-197509, A (Dow Corning Corp.) 9 August 1989 (09.08.89) & US, 4808664, A & EP, 320259, A1

Based on the descriptions in documents 1 and 2, the inventions set forth in Claims 13-19 do not appear to be novel.

The "vinyl polymer having functional groups at the ends of the molecule" set forth in Claim 13 is disclosed as "the copolymer represented by the following formula (omitted)" in document 1 (see Claim 15). In that document, X corresponds to functional groups at the end of the molecule.

The statement "The (meth)acrylate polymer is a vinyl polymer" in Claim 14 is disclosed by the statement "The most preferred monomers are methylacrylate (MA), methylmethacrylate (MMA), butylacrylate (BA), 2-ethylhexylacrylate (EHA), acrylonitrile (AN) and styrene" (page 24, lines 16-19) in document 1.

The statement "the vinyl polymer is a polymer of an ester of acrylic acid" in Claim 15 is disclosed by the statement "The most preferred monomers are methylacrylate (MA), methylmethacrylate (MMA), butylacrylate (BA), 2-ethylhexylacrylate (EHA), acrylonitrile (AN) and styrene" (page 24, lines 16-19) in document 1.

The statement "the vinyl polymer is a butylacrylate polymer" in Claim 16 is disclosed by the statement "The most preferred monomers are methylacrylate (MA), methylmethacrylate (MMA), butylacrylate (BA), 2-ethylhexylacrylate (EHA), acrylonitrile (AN) and styrene" (page 24, lines 16-19) in document 1.

The statement "the number-average molecular weight is 500-100,000" in Claim 17 is disclosed by the statement "The number-average molecular weight of the copolymer lies within the range of 1,000-1,000,000 g/mol" (Claim 15) in document 1.

The statement "The value of the ratio of weight-average molecular weight (Mw) as measured by gel permeation chromatography to the number-average molecular weight (Mn), i.e., Mw/Mn, is less than 1.8" in Claim 18 is disclosed by the statement "Mw/Mn=1.35" (page 68, line 11) in document 1.

The statement "A reaction is performed between a hydrosilane compound having crosslinking silyl groups and the vinyl polymer having alkenyl groups on the ends of the molecule" in Claim 19 is disclosed by the statement "a reaction is performed between an isobutylene oligomer having a $\text{CH}_2=\text{CR}'$ - group at terminal position of the molecule and at least a stoichiometric amount of an organosilicon compound of the following formula (omitted) in the absence of atmospheric moisture and in the presence of a platinum-group metal or compound thereof in an amount sufficient for catalysis as a hydrosilation catalyst" (Claim 3) in document 2.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

E P



P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)
[PCT 18 条、PCT 規則 43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 R 4 3 5 . M S - 1 5 8	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 0 0 / 0 0 4 5 2	国際出願日 (日.月.年) 2 8 . 0 1 . 0 0	優先日 (日.月.年) 2 8 . 0 1 . 9 9
出願人 (氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 (PCT 規則 38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-25は、官能基及び内部アルケニル基を持つ化合物を重合体の分子末端に導入する方法、その方法によって得られる重合体、その重合体を含有する組成物に関するものである。

請求の範囲26-51は、共役ポリエンを重合体の分子末端に導入する方法、その方法によって得られる重合体、その重合体を含有する組成物に関するものである。

官能基及び内部アルケニル基を持つ化合物と共役ポリエンとは、全く異なる構造を持つ化合物であるが、この点を発明の特徴としている。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/00、8/08、8/30、8/42、20/10、4/40、4/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/00、8/08、8/30、8/42、20/10、4/40、4/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5523359, A (Exxon Chemical Patents Inc.), Jun. 4. 1996 (04. 06. 96), 第6欄第19行—第2 2行, 第8欄, 第9欄 & EP, 802934, A & JP, 10-510577, A	13、 17-18
X	US, 5763548, A (Carnegie-Mellon University), J u n. 9. 1998 (09. 06. 98), 特許請求の範囲	13-18
Y	& EP, 817806, A1 & JP, 10-509475, A	19-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 02. 05. 00

国際調査報告の発送日 16.05.00

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
佐藤 邦彦

4 J 8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6827

THIS PAGE BLANK (USPTO)

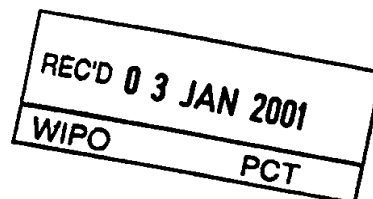
C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US, 4 8 0 8 6 6 4, A (Dow Corning Corporation) , Feb. 2 8 . 1 9 8 9 (2 8 . 0 2 . 8 9) , 特許請求の範囲 & EP, 3 2 0 2 5 9, A 1 & JP, 1 - 1 9 7 5 0 9, A	1 3 1 9 - 2 0
A	US, 5 8 0 7 9 3 7, A (Carnegie-Mellon University) , Sep. 1 5 . 1 9 9 8 (1 5 . 0 9 . 9 8) , 特許請求の範囲 & EP, 8 6 1 2 7 2, A & JP, 2 0 0 0 - 5 0 0 5 1 6, A	1 - 5 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
(PCT36条及びPCT規則70)

出願人又は代理人 の書類記号 R435. MS-158	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/00452	国際出願日 (日.月.年) 28.01.00	優先日 (日.月.年) 28.01.99
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ C08F8/00, 8/08, 8/30, 8/42, 20/10, 4/40, 4/06		
出願人 (氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で _____ ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 26.06.00	国際予備審査報告を作成した日 11.12.00	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 邦彦	4 J 8215
電話番号 03-3581-1101 内線 6827		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- | | | | |
|-------------------------------------|---------|--------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲	1-12, 20-51	有
請求の範囲	13-19	無

進歩性(IS)

請求の範囲	1-12, 20-51	有
請求の範囲	13-19	無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲	1-51	有
請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1: JP, 10-509475, A (カーネギーメロン ユニヴァーシティ), 14. 9月. 1998 (14. 09. 98)

& US, 5523359, A & EP, 802934, A
 文献2: JP, 1-197509, A (ダウ コーニング コーポレーション), 9. 8月. 1989 (09. 08. 89)
 & US, 4808664, A & EP, 320259, A1

請求の範囲13-19に記載された発明は、文献1-2から新規性を有さない。

請求の範囲13に記載された「分子末端に官能基を有するビニル系重合体」は、文献1の「下記の式(略)で表される共重合体」(特許請求の範囲請求項15参照)に開示されている。ここで、Xが分子末端の官能基に該当する。

請求の範囲14に記載された「ビニル系重合体が(メタ)アクリレート系重合体である」ことは、文献1の「最も好適な単量体はアクリル酸メチル[MA]、メタクリル酸メチル[MMA]、アクリル酸ブチル(BA)、アクリル酸2-エチルヘキシル(EHA)、アクリロニトリル(AN)およびスチレンである」(第24頁第16行~第19行)に開示されている。

請求の範囲15に記載された「ビニル系重合体がアクリル酸エステル系重合体である」ことは、文献1の「最も好適な単量体はアクリル酸メチル[MA]、メタクリル酸メチル[MMA]、アクリル酸ブチル(BA)、アクリル酸2-エチルヘキシル(EHA)、アクリロニトリル(AN)およびスチレンである」(第24頁第16行~第19行)に開示されている。

請求の範囲16に記載された「ビニル系重合体がアクリル酸ブチル系重合体である」ことは、文献1の「最も好適な単量体はアクリル酸メチル[MA]、メタクリル酸メチル[MMA]、アクリル酸ブチル(BA)、アクリル酸2-エチルヘキシル(EHA)、アクリロニトリル(AN)およびスチレンである」(第24頁第16行~第19行)に開示されている。

請求の範囲17に記載された「数平均分子量が500~100000である」ことは、文献1の「共重合体の数平均分子量が1,000~1,000,000g/molまでの範囲にある」(特許請求の範囲請求項15参照)に開示されている。

請求の範囲18に記載された「ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)の値が1.8未満である」ことは、文献1の「Mw/Mn=1.35」(第68頁第11行)に開示されている。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V 欄の続き

請求の範囲19に記載された「分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に対し、架橋性シリル基を持つヒドロシラン化合物を反応させること」は、文献2の「二つの末端位置のそれぞれに $\text{CH}_2=\text{CR}'$ 、-基(略)を有するイソブチレンオリゴマーを、少なくとも化学量論的量の次の式の有機ケイ素化合物(略)と、大気湿分を存在させずに且つ触媒的に有効な量の白金族金属又はこの金属の化合物をヒドロシレーション触媒として存在させて反応させること」(特許請求の範囲請求項3参照)に開示されている。



.

4
.
.
4

,



PCT

特許協定に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C08F 8/00, 8/08, 8/30, 8/42, 20/10, 4/40, 4/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/44796</p> <p>(43) 国際公開日 2000年8月3日(03.08.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00452</p> <p>(22) 国際出願日 2000年1月28日(28.01.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/19744 1999年1月28日(28.01.99) JP 特願平11/19745 1999年1月28日(28.01.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中川佳樹(NAKAGAWA, Yoshiki)[JP/JP] 北野健一(KITANO, Kenichi)[JP/JP] 藤田 直(FUJITA, Nao)[JP/JP] 〒652-0872 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1丁目2番80号 鐘淵化学工業株式会社 機能性材料RDセンター神戸研究所内 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4F Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: POLYMER, PROCESS FOR PRODUCING THE POLYMER, AND CURABLE COMPOSITION CONTAINING THE POLYMER</p> <p>(54)発明の名称 重合体、該重合体の製造方法、ならびに該重合体を用いた硬化性組成物</p> <p>(57) Abstract A process for producing a vinyl polymer having functional groups at the ends of the molecular chain which comprises adding a compound (I) having a functional group and an internal alkenyl group or a conjugated polyene compound (II) in the living radical polymerization of a radical-polymerizable vinyl monomer; a vinyl polymer which has functional groups at the ends of the molecular chain and can be obtained by the process; and a curable composition containing the polymer.</p>		

(57)要約

ラジカル重合性ビニル単量体のリビングラジカル重合において、官能基及び内部アルケニル基を持つ化合物（I）、又は、共役ポリエン化合物（I I）を添加することによる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法を開示する。更に、このような製造方法により得ることのできる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体、あるいは、このような重合体を利用した硬化性組成物を開示する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

重合体、該重合体の製造方法、ならびに該重合体を用いた硬化性組成物

技術分野

- 5 本発明は、分子鎖末端に官能基を持つビニル系重合体、その製造法、及び該重合体を含む硬化性組成物に関する。

背景技術

- 複数の分子鎖末端に官能基を有する重合体は、そのもの単独、あるいは適当な
10 硬化剤と組み合わせることによって架橋し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えることが知られている。中でも末端にアルケニル基、水酸基あるいは架橋性シリル基を有する重合体はそれらの代表例である。末端にアルケニル基を有する重合体はヒドロシリル基含有化合物を硬化剤として用いることにより、あるいは光反応を利用することにより架橋硬化する。水酸基を末端に有する重合体はポリ
15 イソシアネートと反応することによりウレタン架橋を形成し硬化する。また、架橋性シリル基を末端に有する重合体は、適当な縮合触媒の存在下、湿分を吸収することにより硬化物を与える。

- このような、アルケニル基、水酸基あるいは架橋性シリル基を末端に有する重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリ
20 テトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ポリイソブチレンあるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラク톤等のポリエステル系重合体等が例示され、主鎖骨格と架橋形式に基づき、様々な用途に用いられている。

- 25 上に例示した、イオン重合や縮重合で得られる重合体の一方で、ラジカル重合で得られるビニル系の重合体で末端に官能基を有するものは、まだほとんど実用化されていない。ビニル系重合体の中でも、（メタ）アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性など、上記のポリエーテル系重合体、炭化水素系重合体及びポリエステル系重合体では得られない特性を有している。このうち、アルケニル基や

架橋性シリル基を側鎖に有するものは高耐候性の塗料等に利用されている。その一方で、アクリル系重合体の重合制御は、その副反応のために容易でなく、末端への官能基の導入などは非常に困難である。

アルケニル基などの架橋性官能基を分子鎖末端に有するビニル系重合体を簡便な方法で得ることができれば、側鎖に架橋性官能基を有するものに比較して硬化物物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によって、その製造法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易でない。

特開平 5-255415 号公報には、連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いて、両末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体を合成する方法が開示されている。また、特開平 5-262808 号公報には、連鎖移動剤としてヒドロキシル基含有ジスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系重合体を合成し、さらにヒドロキシル基の反応性を利用して両末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体の合成法が開示されている。しかしこれらの方法で両末端に確実にアルケニル基を導入することは容易でない。また、末端に確実に官能基を導入するためには、連鎖移動剤を大量に使用しなければならず、製造工程上問題である。

本発明は、比較的入手が容易な化合物を用いて分子鎖末端に官能基を確実に導入することにより、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体の製品化をより容易に行うことを目的とするものである。

発明の要約

ラジカル重合では、通常、 α -オレフィンのような活性化されていないオレフィンとは重合しないことが知られている。これは、最近盛んに研究が行われているリビングラジカル重合でも同様である。

我々は、別に、鋭意研究した結果、リビングラジカル重合系に活性化されていない（重合性の低い）オレフィンを添加すると、その成長末端にほぼ 1 つだけ付加することを見出し、これを利用することにより、末端に様々な官能基を有する重合体を製造する方法を発明した。

本発明においては、工業的な入手可能性が広がる内部オレフィン化合物を用いることにより、末端に官能基を導入することができる。

すなわち、第一の本発明は、ラジカル重合性ビニル単量体のリビングラジカル重合において、重合中又は重合の終点において、官能基及び内部アルケニル基を持つ化合物（I）を添加することにより、上記官能基を重合体の分子鎖末端に導入することからなる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法である。

また第一の本発明はビニル系重合体にも関し、具体的には、
上記製造方法により得ることのできる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体；

上記方法で製造できる分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に対し、架橋性シリル基を持つヒドロシラン化合物を反応させることにより製造することのできる、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体；並びに、
上記方法で製造できる分子鎖末端に水酸基又はアミノ基を有するビニル系重合体
15 に対し、水酸基又はアミノ基と反応しうる官能基及び架橋性シリル基を持つ化合物を反応させることにより製造することのできる、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体でもある。

更に第一の本発明は上記ビニル系重合体を含有する硬化性組成物にも関し、具体的には、

20 （A）上記方法で製造できる分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体、及び、（B）ヒドロシリル基を少なくとも2個有する化合物、を含有する硬化性組成物；

（A）上記方法で製造できる分子鎖末端に水酸基又はアミノ基を有するビニル系重合体、及び、（B）水酸基又はアミノ基と反応しうる官能基を少なくとも2個
25 有する化合物、を含有する硬化性組成物；

上記方法で製造できる分子鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体、を含有する硬化性組成物；並びに

（A）上記方法で製造できる分子鎖末端にエポキシ基を有するビニル系重合体、及び、（B）エポキシ樹脂用硬化剤、を含有する硬化性組成物でもある。

一方、ラジカル重合では、通常、ブタジエン等の共役ジエン化合物が重合することがよく知られており、工業的にも実施されている。これはリビングラジカル重合においてもモノマーとして用いられている。しかし、これを末端官能基の導入に利用することについては、これまで全く報告例はない。

我々は鋭意研究した結果、リビングラジカル重合系に共役ポリエン化合物を添加すると、その末端にアルケニル基をはじめとする様々な官能基を有する重合体を製造する方法を発明した。

すなわち、第二の本発明は、ラジカル重合性ビニル単量体のリビングラジカル重合において、共役ポリエン化合物（I I）を添加することにより、上記化合物（I I）由来の官能基を重合体の分子鎖末端に導入することからなる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法である。

また第二の本発明はビニル系重合体にも関し、具体的には、上記製造方法により得ることのできる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体；

上記方法で製造できる分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に対し、架橋性シリル基を持つヒドロシラン化合物を反応させることにより製造することのできる、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体；並びに、

上記方法で製造できる分子鎖末端に水酸基又はアミノ基を有するビニル系重合体に対し、水酸基又はアミノ基と反応しうる官能基及び架橋性シリル基を持つ化合物を反応させることにより製造することのできる、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体でもある。

更に第二の本発明は上記ビニル系重合体を含有する硬化性組成物にも関し、具体的には、

（A）上記方法で製造できる分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体、及び、（B）ヒドロシリル基を少なくとも2個有する化合物、を含有する硬化性組成物；

（A）上記方法で製造できる分子鎖末端に水酸基又はアミノ基を有するビニル系重合体、及び、（B）水酸基又はアミノ基と反応しうる官能基を少なくとも2個

有する化合物、を含有する硬化性組成物；

上記方法で製造できる分子鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体、を含有する硬化性組成物；並びに

- (A) 上記方法で製造できる分子鎖末端にエポキシ基を有するビニル系重合体、
5 及び、(B) エポキシ樹脂用硬化剤、を含有する硬化性組成物でもある。

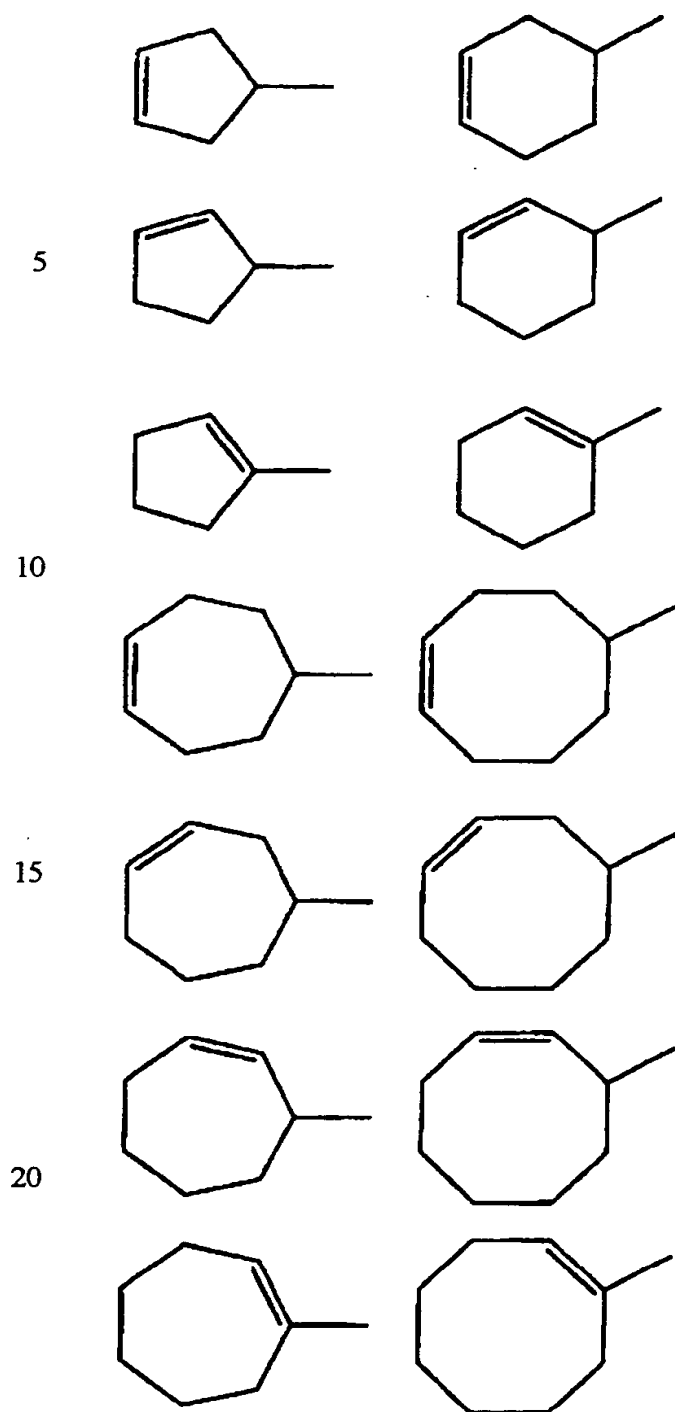
発明の詳細な開示

まず第一の本発明について説明する。

- 第一の本発明によると、ラジカル重合性ビニル単量体のリビングラジカル重合
10 において、重合中又は重合の終点において、官能基及び内部アルケニル基を有する化合物 (I) を添加することにより、重合生長末端と内部アルケニル基の反応により上記官能基が重合体の分子鎖末端に導入されて、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体を製造することができる。第一の本発明では、1つの分子鎖末端にほぼ1つの化合物 (I) を反応させることが可能であるので、非常に制御
15 された構造の末端官能化ビニル系重合体を得ることができる。またこのビニル系重合体は官能基が炭素-炭素結合を介して主鎖に結合しているため、耐候性等の点から非常に安定なものである。

化合物 (I) が有する上記内部アルケニル基としては特に限定されないが、下記のものが例示される。

- 20 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{R}^1-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^3)-$ 、
 $\text{R}^1-\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^3)-$ 、



25 (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素数1～20の有機基、好ましくは炭化水素基であり、互いに結合して環構造を形成しても構わない。)

R^1 、 R^2 、 R^3 の具体例としては、特に限定されないが、下記のものが例示される。

$-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_2$

$\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ 、 $-(\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$

- 5 (nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

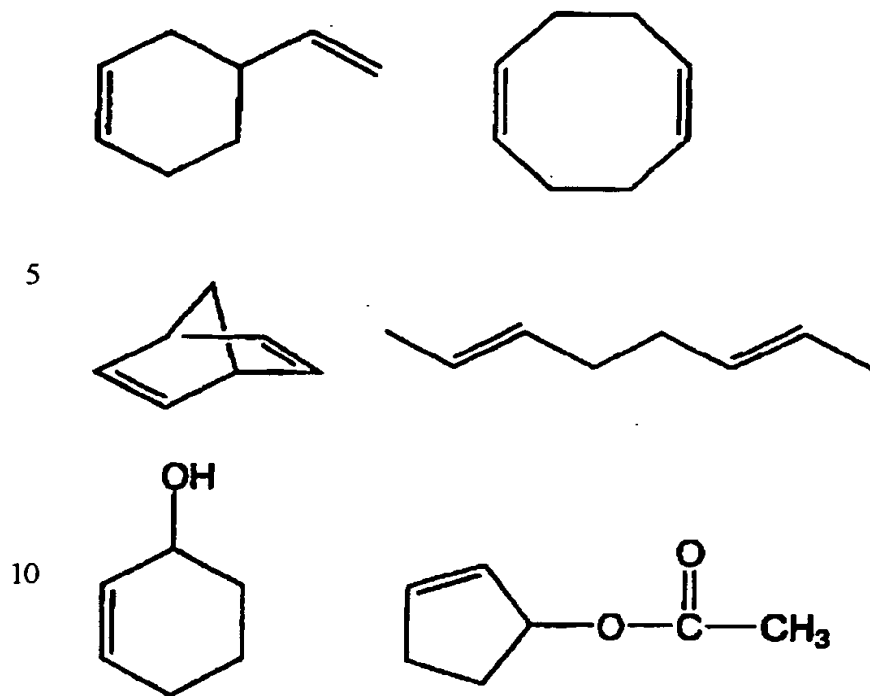
化合物(I)が有する上記官能基としては特に限定されないが、好ましくは、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボン酸基、エステル基、エーテル基、アミド基、架橋性シリル基、及び、末端又は内部アルケニル基が挙げられる。より好ましくは、水酸基、アミノ基、エポキシ基、架橋性シリル基、及び、末端又は内部アルケニル基であり、特に好ましくは末端又は内部アルケニル基である。

なお、本明細書中、末端アルケニル基とは、炭素-炭素二重結合を構成する一方の炭素原子に2個の水素原子が結合している構造、すなわち $\text{CH}_2=\text{C}$ を含む基のことをいう。また、内部アルケニル基とは、上記末端アルケニル基以外のアルケニル基のことをいう。

- 15 化合物(I)が有する官能基が末端又は内部アルケニル基である場合には、官能基及び内部アルケニル基を有する化合物(I)は、内部アルケニル基を2個有する化合物を意味するか、又は、内部アルケニル基と末端アルケニル基の両方を有する化合物を意味する。ただしこの場合、2つのアルケニル基は共役していない。

- 20 化合物(I)が有する官能基が、アミノ基、水酸基又はカルボン酸基などの、重合生長末端又は触媒に影響を与える可能性がある官能基の場合には、このような官能基を一般的な保護基により保護したものをを用いることができる。適当な保護基としては、アセチル基、シリル基、アルコキシ基などが挙げられる。

- 25 化合物(I)としては特に限定されないが、具体的には下記のものが例示される。



化合物（I）は、官能基を有する環状オレフィンであることが好ましい。ここで環状オレフィンとは、環状炭化水素であって、環の一部の炭素－炭素結合が炭素－炭素二重結合を形成しているものをいう。より好ましくは、末端アルケニル基を有する環状オレフィン、又は、内部アルケニル基を有する環状オレフィンである。特に好ましくは、4－ビニルシクロヘキセン及び1，5－シクロオクタジエンである。

「リビングラジカル重合法」は、重合速度が大きく、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御が難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い（ M_w/M_n が1.1～1.5程度）重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、本発明においてはより好ましいものである。

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活

性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943
5 頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization : ATRP) などがあげられる。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」
15 の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル
20 ソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

25 本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどから原子移動ラジカル重合法が好ましい。

これらのリビングラジカル重合のうちで、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル ($=N-O\cdot$) をラジカルキャッピング剤として用いる。こ

のような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。

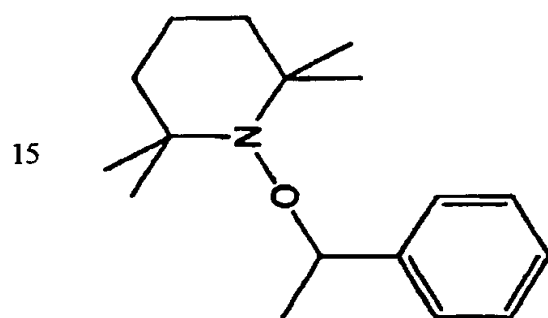
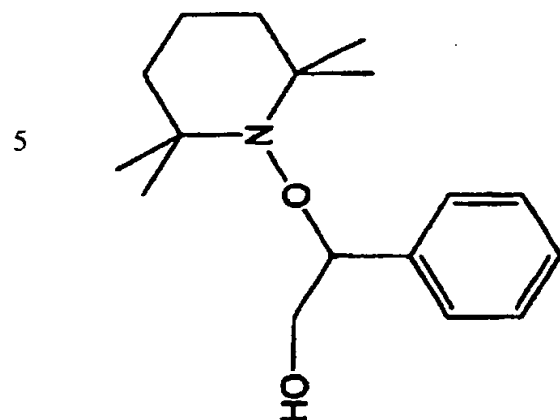
- 5 具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル (TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラ
10 メチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル (galvinoxyl) フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

- 上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッ
15 ピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適当である。

- ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度
20 条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキ
25 シカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されている

ように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると、末端に該官能基を有する重合体が得られる。これを本発明の方法に利用すると、両末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる。

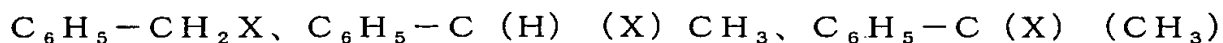
上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するエ

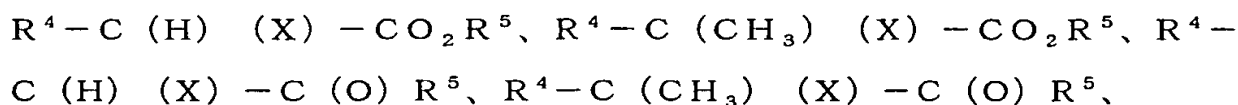
- ステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。触媒としては、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体が用いられる。金属種としては特に0価及び1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄が好適である。具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、酢酸第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル、およびその誘導体、1, 10-フェナントロリン、およびその誘導体、トリブチルアミン等のアルキルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリエチレンテトラアミン等のポリアミン、等の配位子が添加される。また、二価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) も触媒として好適である。この触媒を使用するときは、その活性を高めるためにトリアルコキシアリウム等のアルミニウム化合物が添加される。さらに、二価の塩化鉄のトリストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) も触媒として好適である。

この重合法においては有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、

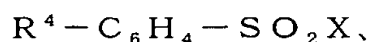


2、

- (ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



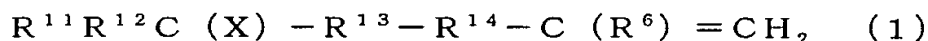
- (式中、 R^4 、 R^5 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(上式において、 R^4 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

また、重合を開始する官能基（開始点）以外に官能基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を用いると、容易に両末端に官能基が導入されたビニル系重合体を得られる。このような官能基としては、アルケニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シリル基等が挙げられる。

- 5 アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば、一般式 1 に示す構造を有するものが例示される。



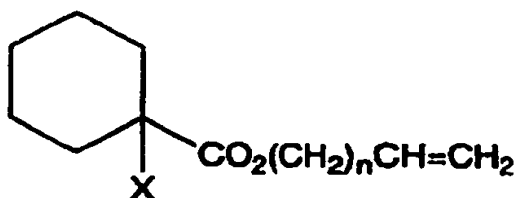
- (式中、 R^6 は水素、またはメチル基、 R^{11} 、 R^{12} は水素、または、炭素数 1 ～ 20 の 1 価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^{13} は、 $-C(O)O-$ （エステル基）、 $-C(O)-$ （ケト基）、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^{14} は直接結合、または炭素数 1 ～ 20 の 2 価の有機基で 1 個以上のエーテル結合を含んでいても良い、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)
- 10

- これらの化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基あるいはフェニル基等と結合しており、炭素-ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。
- 15

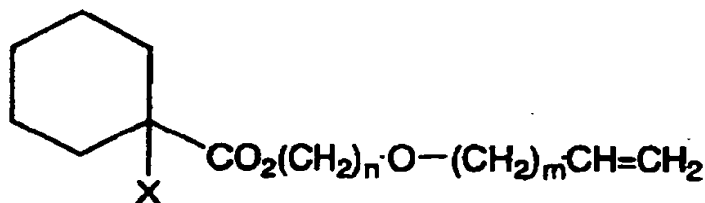
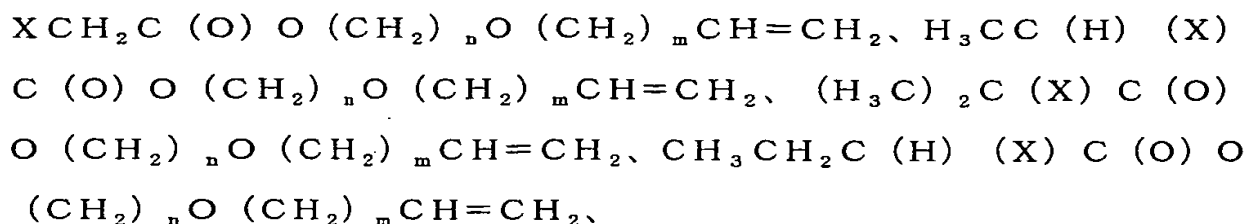
- 置換基 R^{11} 、 R^{12} の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^{11} と R^{12} は他端において連結して環状骨格を形成していてもよく、そのような場合、 $-R^{11}-R^{12}-$ は例えば、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、等が例示される。
- 20

一般式 1 で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

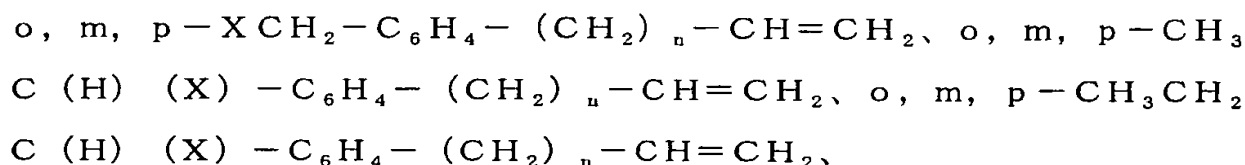
- $XCH_2C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、
- 25



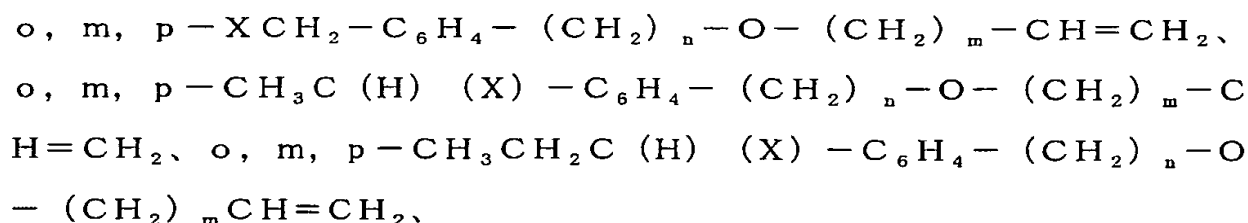
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



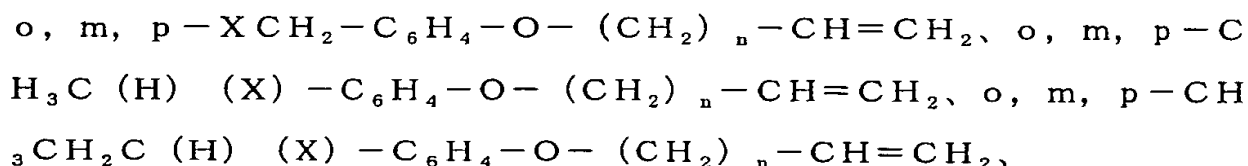
- 10 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)



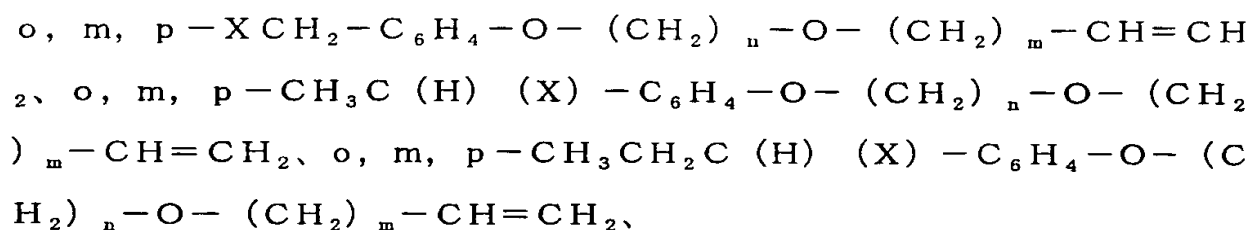
- 15 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



- 20 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

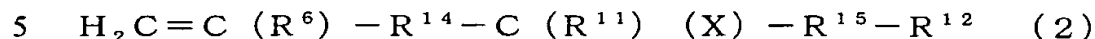


- 25 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

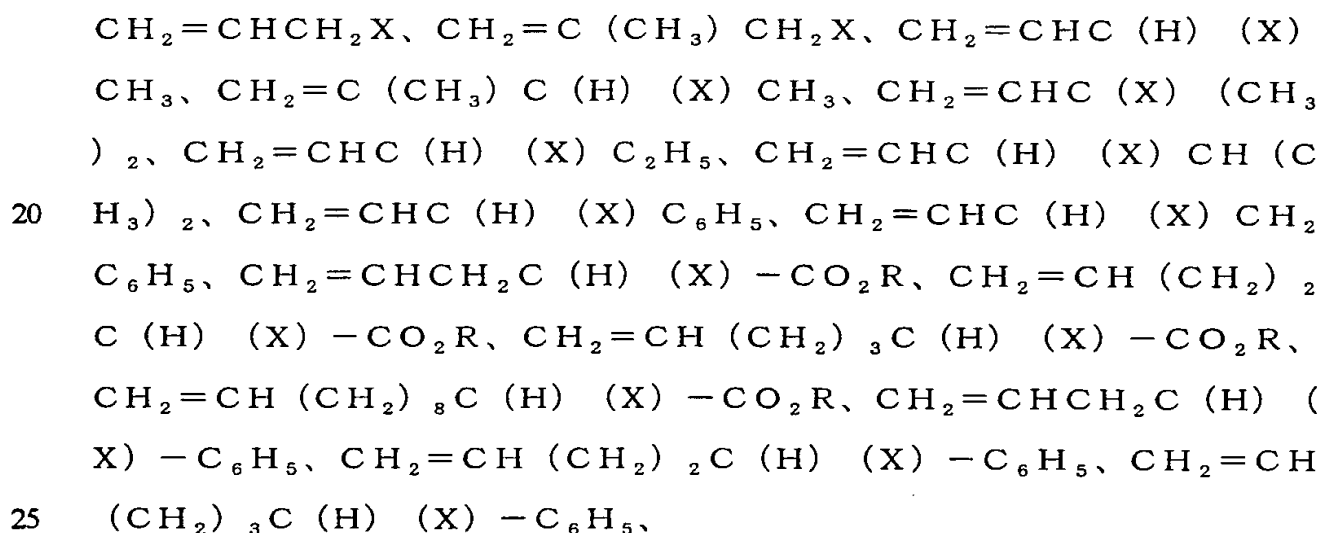
アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式2で示される化合物が挙げられる。



(式中、 R^6 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、Xは上記に同じ、 R^{15} は、直接結合、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す)

R^{14} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{15} として $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^{14} が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^{15} としては $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基、 $\text{C}(\text{O})$ 基、フェニレン基が好ましい。

一般式2の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等を挙げることができる。

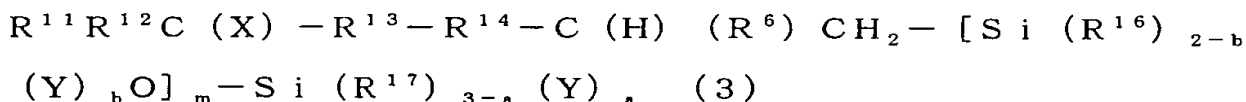
アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、

o-, m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-C₆H₄-SO₂X、o-, m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-O-C₆H₄-SO₂X、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)等である。

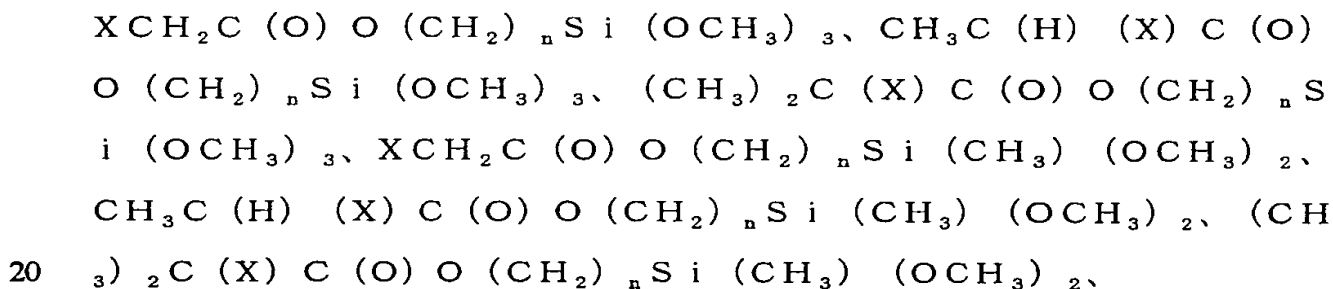
- 5 アルケニル基を持つ開始剤の場合、その開始剤のアルケニル基も重合末端と反応する可能性があるため、重合条件および添加するオレフィン化合物との反応条件には注意が必要である。具体的な例としては、重合の早い段階でオレフィン化合物を添加することがあげられる。

- 架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば
10 一般式3に示す構造を有するものが例示される。

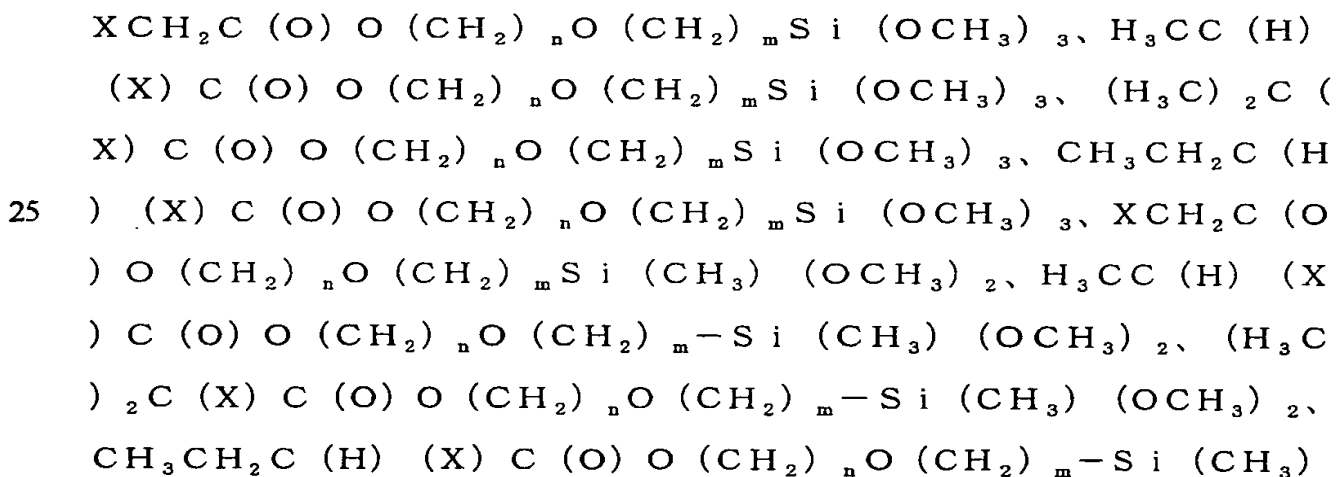


(式中、R⁶、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁶、R¹⁷、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

- 15 一般式3の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0～20の整数、)



$(\text{OCH}_3)_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₂Si(OCH₃)₃、o, m, p-C
 5 H₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH
 3CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂Si(OCH₃)₃、o, m, p-
 XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃C(H)
 (X)-C₆H₄-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C(
 H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C
 10 H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃C(
 H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m,
 p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(
 OCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、
 o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、
 15 o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₃-Si(OC
 H₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-S
 i(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₂
 -O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-
 C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、

20 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式4で示され
 る構造を有するものが例示される。

(R¹⁷)_{3-a}(Y)_aSi-[OSi(R¹⁶)_{2-b}(Y)_b]_m-CH₂-C(H)
 25 (R⁶)-R¹⁴-C(R¹¹)(X)-R¹⁵-R¹² (4)

(式中、R⁶、R¹¹、R¹²、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、a、b、m、X、Yは
 上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、

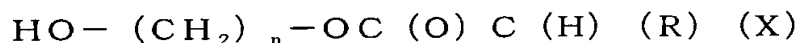
(CH₃O)₃SiCH₂CH₂C(H)(X)C₆H₅、(CH₃O)₂(CH₃)S

$i \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 10 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

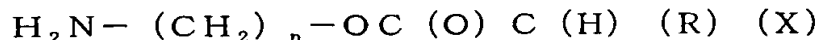
等が挙げられる。

ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物
 15 としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。



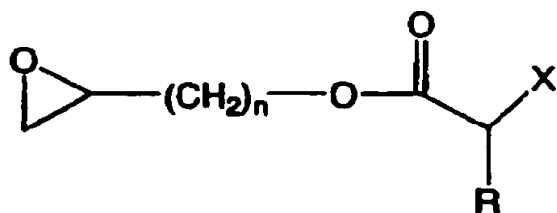
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物として
 20 は特に制限はないが、下記のようなものが例示される。



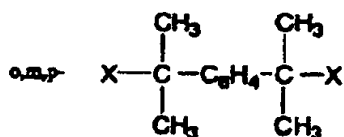
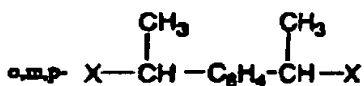
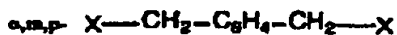
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物とし
 25 ては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。



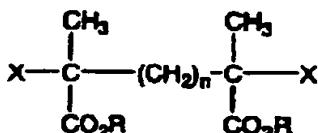
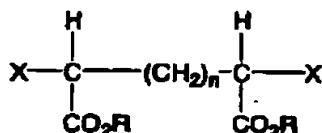
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

官能基を1分子内に2つ以上有するビニル系重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、

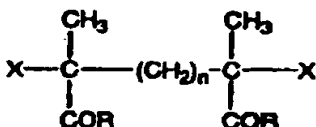
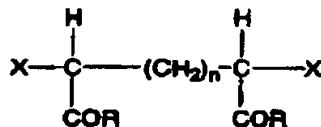


10

(式中、C₆H₄はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

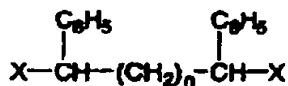
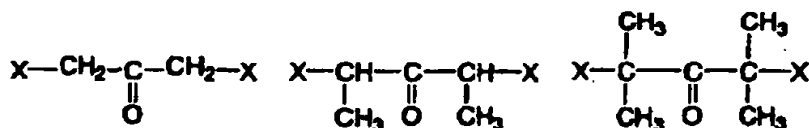


15



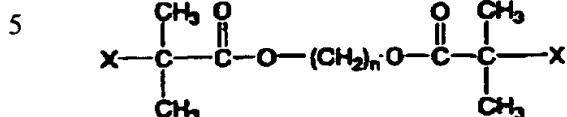
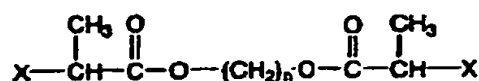
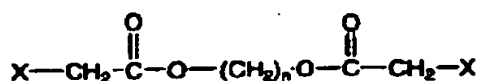
(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

20

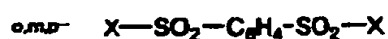
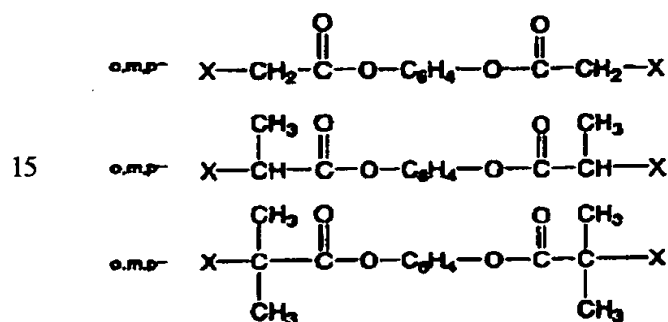
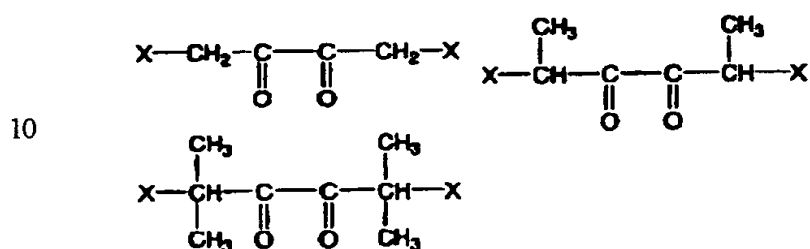


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

25



(式中、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

20

等があげられる。

この重合において用いられるラジカル重合性ビニル単量体としては特に制約はなく、各種のものを用いることができる。また、ここに示されている重合系はリビング重合であるため、重合性単量体の逐次添加によりブロック共重合体を製造することも可能である。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル

酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、

5 (メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加

10 物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸

15 2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及び塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロ

20 エチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロ

25 ヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピ

バリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル類；エチレン、プロピレンなどのアルケン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコールなどが挙げられ、これらは単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。これらの内では、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル系モノマーが好ましく、更に本発明の官能基導入反応の反応性の高さやガラス転移点の低さなどからアクリル酸エステル系モノマーが好ましく、特にアクリル酸ブチルが好ましい。

重合は無溶剤または各種の溶剤中で行うことができる。これらは特に限定されないが、例示するならば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

また、重合は室温～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは50～150℃である。

このような重合の最中および終点において、官能基及び内部アルケニル基を持つ化合物（I）を添加すると、アルケニル基を介して各末端にほぼ1つずつ付加し、その結果として、化合物（I）の有する官能基が重合体の末端に導入される。ここで重合の終点とは、単量体の好ましくは80%以上が反応した時点、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上、特別に好ましくは99%以上が反応した時点をいう。

化合物（I）を添加する量は、特に限定されない。これらの化合物のアルケニル基の反応性はあまり高くないため、反応速度を高めるためには添加量を増やすことが好ましく、一方、コストを低減するためには添加量は成長末端に対して等量に近い方が好ましく、状況により適正化する必要がある。

また、末端にアルケニル基を導入するために、化合物（I）として、内部アルケニル基を含むアルケニル基を2つ以上持つ化合物を用いる場合、重合成長末端に対して過剰量添加することが好ましい。等量あるいは末端より少量の場合、2つのアルケニル基の両方ともが反応し、重合末端をカップリングしてしまう可能性
5 性がある。2つのアルケニル基の反応性が等しい化合物の場合、カップリングの起こる確率は、過剰に添加する量に応じて統計的に決まってくる。よって、好ましくは1.5倍以上、さらに好ましくは3倍以上、特に好ましくは5倍以上である。

また第一の本発明は、上記製造方法により得ることのできる、分子鎖末端に官
10 能基を有するビニル系重合体である。

上記末端官能基は、ビニル系重合体のリビングラジカル重合の生長末端にアルケニル基が付加することにより導入されたものである。従って、上記分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体は、分子鎖中にヘテロ原子が介在することなく、直接炭素-炭素結合のみにより、官能基が重合体の末端一つにつきほぼ一つ結合
15 していることを特徴とする。

重合体1分子中に含まれる末端基の数には特に制約はないが、硬化性組成物などに用いられる場合には、2つ以上含まれることが好ましい。

本発明の重合体は、分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）が好ましくは1.8以下であり、さらに好ましくは1.6以下であり、
20 最も好ましくは1.3以下である。

本発明の重合体の数平均分子量は500～100000の範囲が好ましく、3000～40000がさらに好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、ハン
25 ドリングが困難になる。

本発明において製造された重合体は、その導入された官能基をそのまま利用する、あるいは更なる変換反応を行って別の官能基にして利用される。具体的には、アルケニル基は、架橋性シリル基を持つヒドロシラン化合物によるヒドロシリル化反応により、架橋性シリル基に変換することができる。末端にアルケニル基を

有するビニル系重合体としては、既に説明した方法により得られるものをすべて好適に用いることができる。

ヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式5で表される化合物が例示される。

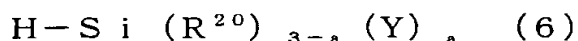


(式中、 R^{19} 、 R^{20} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO} - (\text{R}'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{19} または R^{20} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

15 上記 Y で示される加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、具体的には、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好ましい。該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $a + mb$ 、すな
20 わち、加水分解性基の総和は、1～5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合するときは、それらは同一であっても、異なってもよい。架橋性ケイ素化合物を構成するケイ素原子は、1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合
25 には20個程度までであってもよい。

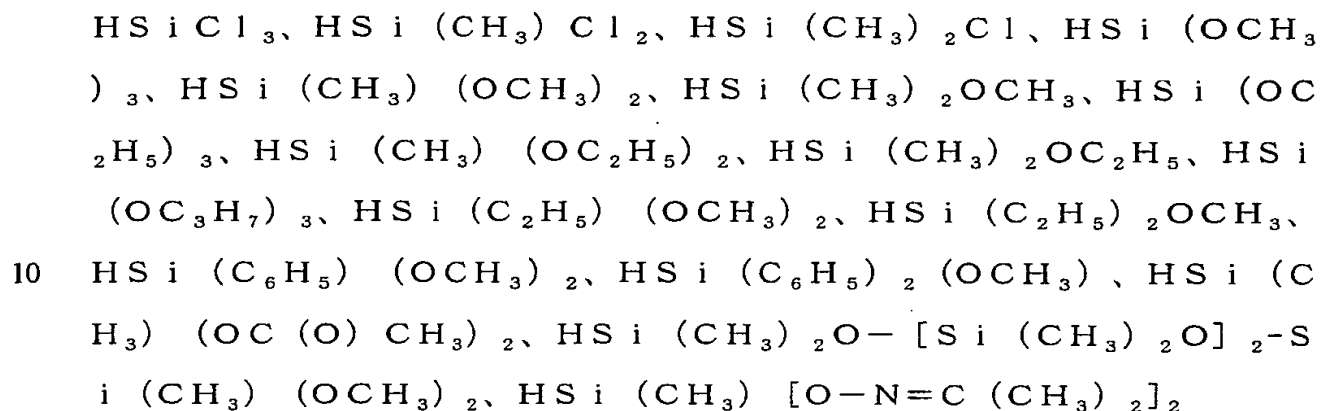
一般式5における R^{19} 、 R^{20} の具体例としては、例えば、メチル基やエチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基、 R' がメチル基やフェニル基等である $(\text{R}')_3\text{SiO} -$ で示されるトリオルガノシリル基等が挙げられる。

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式 6



(式中、 R^{20} 、 Y 、 a は前記と同じ。)で表される架橋性基を有するヒドロシラン化合物が、入手容易な点から好ましい。一般式 5 または 6 で示される架橋性基

5 を有するヒドロシラン化合物の具体例としては、



(ただし、上記化学式中、 C_6H_5 はフェニル基を示す)

等が挙げられる。

15 このような架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に付加させる際には、ヒドロシリル化触媒が使用される。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものをを用いることができる。例
20 示するならば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α, α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3,

3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。

また、遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)

5-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、重合体中のアルケニル基1molに対し、 10^{-1} ~ 10^{-8} molの範囲で用いるのが良く、好ましくは 10^{-3} ~ 10^{-6} molの範囲で用いるのがよい。 10^{-8} molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので 10^{-1} mol以上用いないのが好ましい。

また、分子鎖末端の水酸基は、アリルクロライドやアシルブロマイドとのアルカリ性化合物を用いた縮合反応によりアルケニル基に変換することができる。また、エピクロロヒドリンを用いた同様の反応によりエポキシ基に変換できる。

更に、分子鎖末端の水酸基あるいはアミノ基は、水酸基あるいはアミノ基と反応しうる官能基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物との反応により、架橋性シリル基にも変換できる。水酸基あるいはアミノ基と反応する官能基としては、例えばハロゲン、カルボン酸ハライド、カルボン酸、イソシアネート基等が挙げられるが、化合物の入手容易性や、水酸基と反応させる際の反応条件がマイルドで、架橋性シリル基の分解が起こりにくい点で、イソシアネート基が好ましい。

このような、架橋性シリル基を有するイソシアネート系化合物としては特に制限はなく、公知のものを使用することができる。具体例を示すならば、

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NCO}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NCO}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NCO}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NCO}$ 、 $(i-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NCO}$ 、 $(i-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NCO}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NCO}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NCO}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}$

$-(CH_2)_m-NCO$ 、 $(C_2H_5O)_2(CH_3)Si-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-NCO$ 、 $(i-C_3H_7O)_3Si-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-NCO$ 、 $(i-C_3H_7O)_2(CH_3)Si-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-NCO$ 、

5 (上記式中、 n 、 m は1～20の整数)

等が挙げられる。

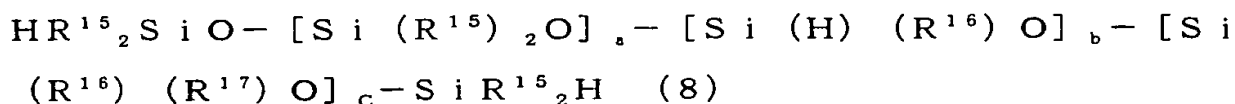
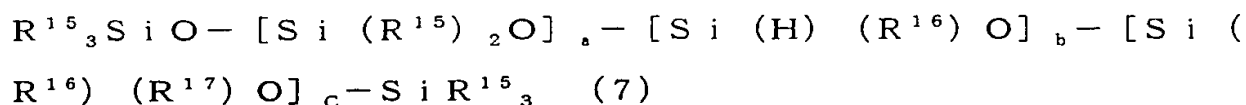
末端に水酸基を有するビニル系重合体と、架橋性シリル基を有するイソシアネート化合物の反応は、無溶媒、または各種の溶媒中で行うことができ、反応温度は、0℃～100℃、好ましくは、20℃～50℃である。この際、水酸基とイ
 10 ソシアネート基の反応を促進するために既に例示したスズ系触媒、3級アミン系触媒を使用することができる。

更に第一の本発明は、上記分子鎖末端に官能基を持つビニル系重合体を含む、様々な架橋反応を利用した硬化性組成物である。

末端にアルケニル基を有する重合体は、(A) アルケニル基を有する重合体、
 15 (B) ヒドロシリル基を少なくとも2個有する化合物、を含む硬化性組成物にできる。

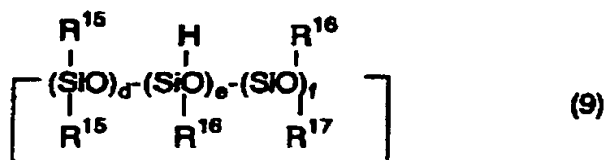
(A) 成分の末端にアルケニル基を有するビニル系重合体は、単独で用いても、また、2種類以上を混合して用いても良い。(A) 成分の分子量としては特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましく、3000～40
 20 000がさらに好ましい。500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、100000以上であると、非常に高粘度あるいは溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる。

(B) 成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものを
 25 用いることができる。すなわち、一般式7または8で表される鎖状ポリシロキサン



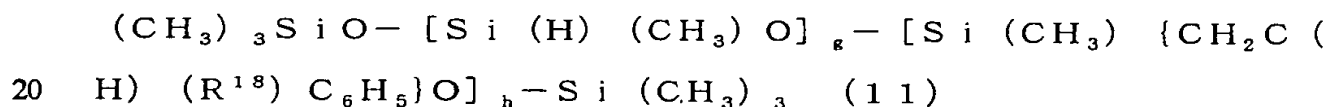
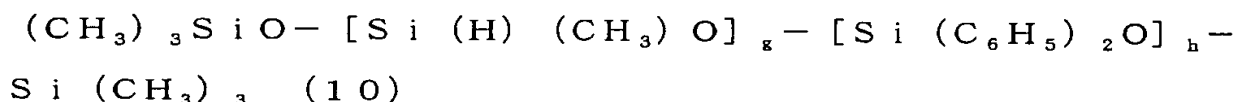
(式中 R^{15} および R^{16} は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、または、フェニル基、 R^{17} は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基または炭素数 7 ～ 10 のアラルキル基、 a は $0 \leq a \leq 100$ 、 b は $2 \leq b \leq 100$ 、 C は $0 \leq C \leq 100$ の整数を示す)、
一般式 9 で表される環状シロキサン

5

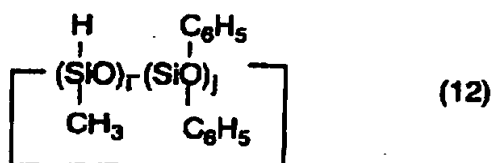


(式中 R^{15} および R^{16} は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、または、フェニル基、 R^{17} は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基または炭素数 7 ～ 10 のアラルキル基、 d は $0 \leq d \leq 8$ 、 e は $2 \leq e \leq 10$ 、 f は $0 \leq f \leq 8$ の整数を示し、かつ $3 \leq d + e + f \leq 10$ である) を用いることができる。

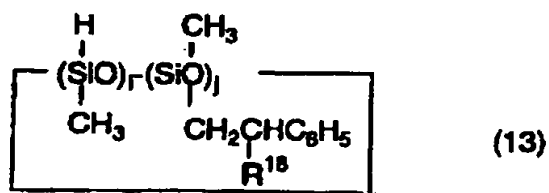
これらは単独で用いても 2 種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でもビニル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する、
一般式 10、11 で示される鎖状シロキサンや、一般式 12、13 で示される環状シロキサンが好ましい。



(式中、 R^{18} は水素またはメチル基、 g は $2 \leq g \leq 100$ 、 h は $0 \leq h \leq 100$ の整数、 C_6H_5 はフェニル基を示す)



5



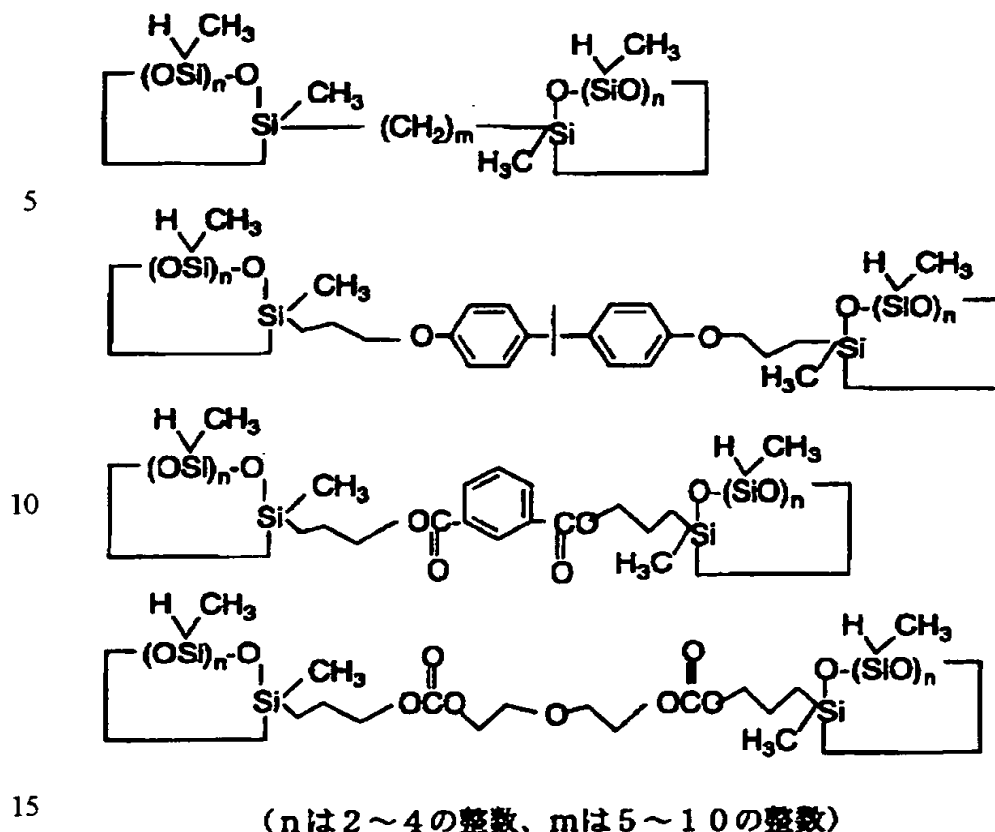
10

(式中、 R^{18} は水素、またはメチル基、 i は $2 \leq i \leq 10$ 、 j は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i + j \leq 10$ である整数、 C_6H_5 はフェニル基)

(B) 成分の少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する硬化剤としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、一般式7～13に示したヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に2個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O, O'-ジアリルビスフェノールA、3, 3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

一般式7～13に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のしやすさ、さらには(A)成分の重合体

への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。



重合体 (A) と硬化剤 (B) は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が 5 ～ 0.2 の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5 ～ 0.4 であることが特に好ましい。モル比が 5

20 以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2 より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

重合体 (A) と硬化剤 (B) との硬化反応は、2 成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が添加

25 される。このようなヒドロシリル化触媒としては、すでに述べた各種のものが用いられる。

また、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体は、これを主成分とする硬化性組成物にすることができる。

末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体は水分と接触すると架橋反応に

より3次元化して硬化する。加水分解速度は温度、湿度、加水分解性基の種類により変化するので、使用条件に応じて適切な加水分解性基を選択しなければならない。

硬化反応を促進するために縮合触媒を添加してもよい。縮合触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；オクチル酸鉛、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ（5, 4, 6）ウンデセン-7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩；過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（β-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の公知のシラノール触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。使用量は末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に対し、0.01～10重量%で使用するのが好ましい。加水分解性基Yとしてアルコキシ基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

主成分である末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に、必要に応じて縮合触媒を混合し硬化させれば、均一な硬化物を得ることができる。硬化条件としては特に制限はないが、一般に0～100℃、好ましくは10～50℃で1時間～1週間程度である。硬化物の性状は用いる重合体の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

主成分である末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に、必要に応じて縮合触媒を混合し硬化させれば、均一な硬化物を得ることができる。硬化条件と

しては特に制限はないが、一般に0～100℃、好ましくは10～50℃で1時間～1週間程度である。硬化物の性状は用いる重合体の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

- 更には、分子鎖末端に水酸基を有するビニル系重合体は、これを主成分とする
- 5 硬化性組成物にすることができる。この硬化性組成物は以下の2成分：(A) 末端に水酸基を有するビニル系重合体、(B) 水酸基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物、を必須成分とするものである。ただし、重合体は水酸基の代わりにアミノ基を有するものであっても良い。

- (A) 成分の末端に水酸基を有するビニル系重合体は単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。分子量としては特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましい。500以下であるとビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、100000以上になると、非常に高粘度あるいは溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる場合がある。
- 10

- (B) 成分の水酸基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物としては、特に限定はないが、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物、メチロール化メラミンおよびそのアルキルエーテル化物または低縮合化物等のアミノプラスト樹脂、多官能カルボン酸およびそのハロゲン化物等が挙げられる。
- 15

- 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物としては従来公知のものを使用することができ、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、一方社油脂製B-45のごときトリイソシアネート、等のイソシアネート化合物、スミジュールN（住友バイエルウレタン社製）のごときビュレットポリイソシアネート化合物、デスモジュールIL、HL（バイエルA. G. 社製）、コロネートEH（日本ポリウレタン工業社製）のごときイソシアヌレート環を有するポリイソシア
- 20
- 25

ネート化合物、スミジュールL（住友バイエルウレタン社製）のごときアダクトポリイソシアネート化合物、コロネートHL（日本ポリウレタン社製）のごときアダクトポリイソシアネート化合物等を挙げることができる。また、ブロックイソシアネートを使用しても構わない。これらは単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

末端に水酸基を有する重合体と2個以上のイソシアネート基を有する化合物との配合比については特に限定されないが、例えば、イソシアネート基と末端に水酸基を有するビニル系重合体の水酸基の比率（NCO/OH（モル比））が0.5～3.0であることが好ましく、0.8～2.0であることがより好ましい。

10 末端に水酸基を有するビニル系重合体と2個以上のイソシアネート基を有する化合物との硬化反応を促進させるために、必要に応じて、有機スズ化合物や3級アミン等の公知の触媒を添加してもよい。

有機スズ化合物の具体例としては、オクチル酸スズ、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズメルカプチド、ジブチルスズチオカルボキシレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズチオカルボキシレート等が挙げられる。また、3級アミン系触媒としては、トリエチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロパン1,3-ジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサン1,6-ジアミン、N,N,N',N',N'-ペンタメチルジエレントリアミン、N,N,N',N',N'-ペンタメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン、トリエチレンジアミン、N,N'-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、1,2-ジメチルイミダゾール、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、N,N,N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、エチレングリコールビス(3-ジメチル)アミノプロピルエーテル等が例示される。

本発明における硬化性組成物に使用されるアミノプラスト樹脂としては特に限定はなく、メラミンとホルムアルデヒドとの付加反応物（メチロール化合物）、

メラミンとホルムアルデヒドの低縮合物、それらのアルキルエーテル化物、ならびに尿素樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いても２種以上を併用しても構わない。末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体と、アミノプラスト樹脂の硬化反応を促進する目的で、パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の公知の触媒を添加してもよい。

この発明の硬化性組成物に用いられる、１分子中に２個以上のカルボキシル基を有する化合物としては、特に限定されず、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの多官能カルボン酸またはその無水物、および、これらのハロゲン化物等が挙げられ、これらは単独で用いても２種類以上を併用してもよい。

本発明の２成分（Ａ）、（Ｂ）、および必要に応じて硬化触媒を混合し硬化させれば、深部硬化性に優れた均一な硬化物が得られる。硬化条件については特に制限はないが、一般に０℃～１００℃、好ましくは２０℃～８０℃である。

硬化物の性状は用いる（Ａ）成分の重合体および（Ｂ）成分の硬化剤の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

更に、分子鎖末端にエポキシ基を持つ重合体は、（Ａ）末端にエポキシ基を持つ重合体、（Ｂ）エポキシ樹脂用硬化剤、を含有する硬化性組成物にできる。（Ｂ）硬化剤としては、各種のものが使用できる。例示するならば、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、酸無水物、ユリア、メラミン、フェノール樹脂である。

以上のような本発明の組成物より得られる硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、成形材料、人工大理石等である。

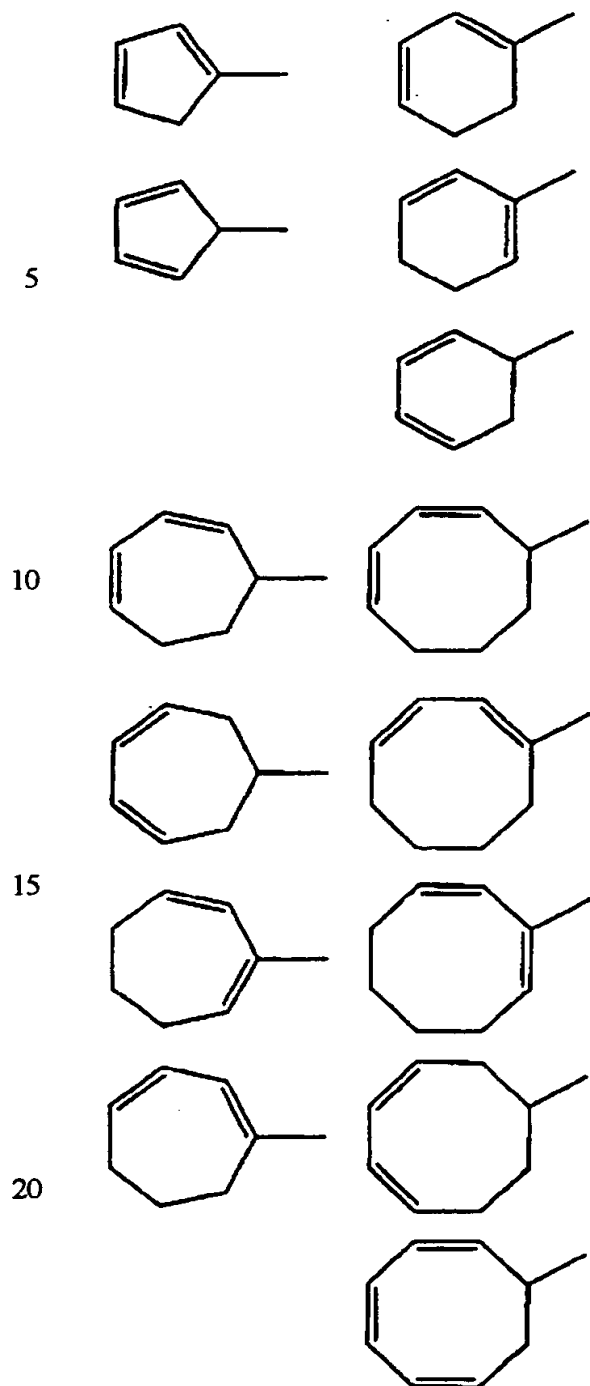
次いで第二の本発明について説明する。

第二の本発明では、ラジカル重合性ビニル単量体のリビングラジカル重合において、共役ポリエン化合物（ＩＩ）を添加することにより、重合生長末端と共役ポリエン構造の反応により、化合物（ＩＩ）由来の官能基（共役ポリエン構造の

- 反応後のアルケニル基、及び、化合物（I I）が共役ポリエン構造以外に官能基を有する場合の該官能基）が重合体の分子鎖末端に導入されて、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体を製造することができる。第二の本発明では、1つの分子鎖末端にはほぼ1つの化合物（I I）を反応させることが可能であるので、
- 5 非常に制御された構造の末端官能化ビニル系重合体を得ることができる。またこのビニル系重合体は官能基が炭素－炭素結合を介して主鎖に結合しているため、耐候性等の点から非常に安定なものである。

共役ポリエン化合物（I I）中の共役ポリエン構造としては特に限定されないが、下記のものが例示される。

- 10 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{R}'-\text{C}(\text{R}'')=\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^3)-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$



(式中、 R' 、 R'' 、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子または炭素数1～20の有機基
25 好ましくは炭化水素基であり、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合
して環構造を形成しても構わない。)

R' 、 R'' 、 R^1 、 R^2 、 R^3 の具体例としては、特に限定されないが、下記の
ものが例示される。

— $(CH_2)_n-CH_3$ 、— $CH(CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、— $CH(CH_2$

$\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ 、 $-(\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$

- 5 (nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

なかでも共役ポリエン構造は、入手容易性の観点から、共役ジエン構造が好ましい。

共役ポリエン化合物 (I I) は、共役ポリエン構造のみを有する化合物であってもよいし、共役ポリエン構造及び他の官能基を有する化合物であってもよい。

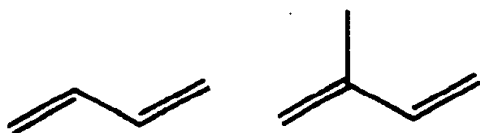
- 10 共役ポリエン構造のみを有する化合物である場合には、重合体の分子鎖末端に導入される官能基は、アルケニル基である。共役ポリエン構造及び他の官能基を有する化合物である場合には、導入される官能基は、アルケニル基と上記他の官能基である。

重合体の分子鎖末端に導入される官能基としては特に限定されないが、好ましくは、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボン酸基、エステル基、エーテル基、アミド基、架橋性シリル基、及び、末端又は内部アルケニル基が挙げられる。より好ましくは、水酸基、アミノ基、エポキシ基、架橋性シリル基、及び、末端又は内部アルケニル基であり、特に好ましくは末端又は内部アルケニル基である。

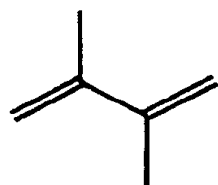
- 15 なお、化合物 (I I) が共役ポリエン構造以外に末端又は内部アルケニル基を有する場合には、これらと共役ポリエン構造は共役していない。

化合物 (I I) が有する官能基が、アミノ基、水酸基又はカルボン酸基などの、重合生長末端又は触媒に影響を与える可能性がある官能基の場合には、このような官能基を一般的な保護基により保護したものを用いることができる。適当な保護基としては、アセチル基、シリル基、アルコキシ基などが挙げられる。

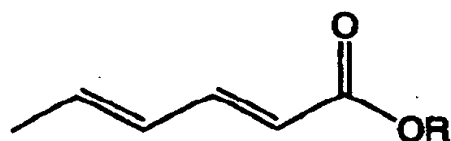
- 25 共役ポリエン化合物 (I I) としては特に限定されないが、具体的には下記のものが例示される。



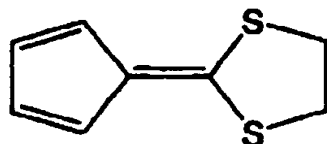
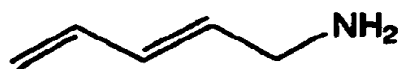
5



10



15



20 (Rは水素原子または炭素数1～20の有機基。)

特に、反応性及び入手容易性のバランスという観点から、イソプレン、ピペリレン及びブタジエンが好ましい。

第二の本発明に適用されるリビングラジカル重合及びその重合条件、並びに、用いられるラジカル重合性ビニル単量体は、第一の本発明で上述したものと同様である。

25

上記製造方法において共役ポリエン化合物 (I I) を添加する時期としては、制御された構造の重合体を得るために、重合の終点が好ましい。ここで重合の終点とは、全単量体のうち、好ましくは約80モル%以上が反応した時点、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上、特に好ましくは99

モル%以上が反応した時点のことをいう。

共役ポリエン化合物（I I）の添加量としては特に限定されないが、分子鎖末端のモル数と同モル数程度を添加することにより、各分子鎖末端にほぼ1つ（1組）ずつの官能基を導入することができる。

- 5 以上のような方法により得られた分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体は、リビングラジカル重合法として原子移動ラジカル重合法を用いた場合、導入された官能基と共に、ハロゲン基が分子鎖末端に残存する。このような重合体をアルカリ性化合物で処理すると、残存している末端ハロゲン基を、置換反応や脱離反応により除去することができる。上記アルカリ性化合物としては特に限定され
- 10 れないが、例えば、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の無機化合物が挙げられる。

第二の本発明の製造方法で得られるビニル系重合体も、上述したような性質を有するものであり、上記と同様の硬化性組成物とすることができる。

15 発明を実施するための最良の形態

以下に、この発明の具体的な実施例を示すが、この発明は、下記実施例に限定されるものではない。

（実施例1）

- 20 200 mLのガラス反応容器に、窒素下で、アクリル酸ブチル（100.0 mL、89.4 g、697.5 mmol）、臭化第一銅（375 mg、2.62 mmol）、ジエチル2,5-ジブromoアジペート（3.14 g、8.72 mmol）およびアセトニトリル（10 mL）を仕込んだ。70℃で加熱攪拌し、ペンタメチルジエチレントリアミン（0.18 mL、151 mg、0.87 mmol）を添加し、重合を開始した。

- 25 125分後に4-ビニルシクロヘキセン（22.67 mL、18.86 g、174.4 mmol）を添加し、ペンタメチルジエチレントリアミンを追加した。この時点でのアクリル酸ブチルの重合率は約90%であった。70℃で加熱攪拌を280分間継続した。混合物を活性アルミナで処理した後、過剰の4-ビニルシクロヘキセン（沸点126℃）を減圧下加熱して留去した。¹H-NMRにより、

4-ビニルシクロヘキセンの内部アルケニル基が消費され、重合体が末端アルケニル基を有していることを確認した。

(実施例2)

実施例1と同様に重合を実施し、4-ビニルシクロヘキセンの代わりに1, 5-シクロオクタジエンを添加した。同様に処理し、 $^1\text{H-NMR}$ により、重合体にアルケニル基が導入されていることを確認した。

(実施例3)

実施例1及び2と同様の方法で合成された末端にアルケニル基が導入されたポリアクリル酸ブチル重合体にメチルジクロロシランを白金触媒を用いて反応させると、ヒドロシリル化が進行し、重合体末端にシリル基が導入された。

(実施例4)

実施例3と同様の方法で合成された、末端に架橋性シリル基が導入されたポリアクリル酸ブチル重合体に水と錫触媒を添加するとゴム状の硬化物が得られた。

(実施例5)

15 アクリル酸ブチル、臭化第一銅、ジエチル2, 5-ジブROMOアジペート、アセトニトリル、ペンタメチルジエチレントリアミンを用いて、原子移動ラジカル重合により重合を行った。重合終点において、イソプレンを添加した。混合物を活性アルミナで処理した後、揮発分を減圧下加熱して留去した。 $^1\text{H-NMR}$ により、重合体にアルケニル基が導入されていることを確認した。

20 (実施例6)

実施例1と同様の方法で合成された末端にアルケニル基が導入されたポリアクリル酸ブチル重合体にメチルジクロロシランを白金触媒を用いて反応させると、ヒドロシリル化が進行し、重合体末端にシリル基が導入された。

(実施例7)

25 実施例2と同様の方法で合成された、末端に架橋性シリル基が導入されたポリアクリル酸ブチル重合体に水と錫触媒を添加するとゴム状の硬化物が得られた。

(実施例8) myrceneによるアルケニル基導入

100 mLのガラス反応容器に窒素雰囲気下、臭化第一銅 (0.375 g、2.62 mmol)、アセトニトリル (5.00 mL) を加え、70℃で30分間加

熱攪拌した。これに2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル (1. 57 g、4. 36 mmol) をアクリル酸ブチル (50. 0 mL、0. 349 mol) に溶解させたものを添加し、70℃で20分攪拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミン (91. 0 μ L、0. 437 mmol) を添加した。重合開始から170分後、myrcene (3-メチレン-7-メチル-1, 6-オクタジエン) (14. 8 mL、87. 2 mmol) を添加し、また230分後にペンタメチルジエチレントリアミン (91. 0 μ L、0. 437 mmol) を加えた。335分後に加熱を停止した。この時GC測定よりアクリル酸ブチルの消費率は90. 7%であった。混合物を酢酸エチルで希釈して活性アルミナで処理した後、揮発分を減圧下加熱して留去することで淡黄色重合体を得た。得られた重合体のGPC測定 (ポリスチレン換算) により、数平均分子量は10700、重量平均分子量12600、分子量分布は1. 18であった。また¹H-NMR測定によりジエン部分が選択的に反応していることが明らかとなり、数平均分子量基準のアルケニル基導入率は1. 16であった。

15

産業上の利用可能性

本発明の分子鎖末端に官能基を持つビニル系重合体は、末端官能基が主鎖に炭素-炭素結合により結合しているため安定であり、かつ、末端に導入された官能基は一つだけとよく構造が制御されているため、硬化性組成物などへの利用に有用である。また、本発明の製造方法によれば、入手容易な原料から、容易かつ経済的に、上述したような分子鎖末端に官能基を持つビニル系重合体を製造することができる。更に上記ビニル系重合体は、そのもの、あるいは適当な硬化剤と組み合わせることで耐熱性・耐候性に優れたゴム状硬化物を与えることができる。

20

請求の範囲

1. ラジカル重合性ビニル単量体のリビングラジカル重合において、重合中又は重合の終点において、官能基及び内部アルケニル基を持つ化合物（I）を添加
5 することにより、前記官能基を重合体の分子鎖末端に導入することを特徴とする、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法。
2. 分子鎖末端に導入される官能基は、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボン酸基、エステル基、エーテル基、アミド基、架橋性シリル基、又は、末端若
10 しくは内部アルケニル基である請求項 1 記載の製造方法。
3. 分子鎖末端に導入される官能基は、水酸基、アミノ基、エポキシ基、架橋性シリル基、又は、末端若しくは内部アルケニル基である請求項 2 記載の製造方法。
15
4. 分子鎖末端に導入される官能基は、末端又は内部アルケニル基である請求項 3 記載の製造方法。
5. 化合物（I）は、官能基を有する環状オレフィンである請求項 1～4 のい
20 ずれか 1 項に記載の製造方法。
6. 化合物（I）は、末端アルケニル基を有する環状オレフィンであるか、又は、内部アルケニル基を有する環状オレフィンである請求項 5 記載の製造方法。
- 25 7. 化合物（I）は、4-ビニルシクロヘキセン又は 1, 5-シクロオクタジエンである請求項 6 記載の製造方法。
8. リビングラジカル重合は、原子移動ラジカル重合である請求項 1～7 のいずれか一項に記載の製造方法。

9. 金属錯体触媒として、銅、ニッケル、ルテニウム又は鉄の錯体を用いる請求項8記載の製造方法。

5 10. 金属錯体触媒として、銅の錯体を用いる請求項9記載の製造方法。

11. 開始剤として、開始点以外に官能基を持つ有機ハロゲン化物、又は、開始点以外に官能基を持つハロゲン化スルホニル化合物を用いる請求項8～10のいずれか一項に記載の製造方法。

10

12. 開始剤として、開始点を複数持つ開始剤を用いる請求項8～11のいずれか一項に記載の製造方法。

15

13. 請求項1～12のいずれか一項に記載の製造方法により得ることのできる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体。

14. ビニル系重合体が（メタ）アクリレート系重合体である請求項13に記載の重合体。

20

15. ビニル系重合体がアクリル酸エステル系重合体である請求項14に記載の重合体。

16. ビニル系重合体がアクリル酸ブチル系重合体である請求項15に記載の重合体。

25

17. 数平均分子量が500～100000である請求項13～16のいずれか一項に記載の重合体。

18. ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（

Mw) と数平均分子量 (Mn) の比 (Mw/Mn) の値が 1.8 未満である請求項 13～17 のいずれか一項に記載の重合体。

19. 請求項 1～12 のいずれか一項に記載の方法で製造できる分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に対し、架橋性シリル基を持つヒドロシラン化合物を反応させることにより製造することのできる、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体。

20. 請求項 1、2、3、8、9、10、11 又は 12 に記載の方法で製造できる分子鎖末端に水酸基又はアミノ基を有するビニル系重合体に対し、水酸基又はアミノ基と反応しうる官能基及び架橋性シリル基を持つ化合物を反応させることにより製造することのできる、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体。

21. (A) 請求項 1～12 のいずれか一項に記載の方法で製造できる分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体、及び、(B) ヒドロシリル基を少なくとも 2 個有する化合物、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

22. (A) 請求項 1、2、3、8、9、10、11 又は 12 に記載の方法で製造できる分子鎖末端に水酸基又はアミノ基を有するビニル系重合体、及び、(B) 水酸基又はアミノ基と反応しうる官能基を少なくとも 2 個有する化合物、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

23. (B) 成分は多価イソシアネートである請求項 22 記載の硬化性組成物。

24. 請求項 1、2、3、8、9、10、11 又は 12 に記載の方法で製造できる分子鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

25. (A) 請求項1、2、3、8、9、10、11又は12に記載の方法で製造できる分子鎖末端にエポキシ基を有するビニル系重合体、及び、(B) エポキシ樹脂用硬化剤、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

5 26. ラジカル重合性ビニル単量体のリビングラジカル重合において、共役ポリエン化合物(II)を添加することにより、前記化合物(II)由来の官能基を重合体の分子鎖末端に導入することを特徴とする、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法。

10 27. 分子鎖末端に導入される官能基は、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボン酸基、エステル基、エーテル基、アミド基、架橋性シリル基、又は、末端若しくは内部アルケニル基である請求項26記載の製造方法。

15 28. 分子鎖末端に導入される官能基は、水酸基、アミノ基、エポキシ基、架橋性シリル基、又は、末端若しくは内部アルケニル基である請求項27記載の製造方法。

29. 分子鎖末端に導入される官能基は、末端又は内部アルケニル基である請求項28記載の製造方法。

20

30. 共役ポリエン化合物(II)中の共役ポリエン構造が、共役ジエン構造である請求項26～29のいずれか1項に記載の製造方法。

25 31. 共役ポリエン化合物(II)は、イソプレン、ピペリレン又はブタジエンである請求項30記載の製造方法。

32. リビングラジカル重合は、原子移動ラジカル重合である請求項26～31のいずれか一項に記載の製造方法。

33. 金属錯体触媒として、銅、ニッケル、ルテニウム又は鉄の錯体を用いる請求項32記載の製造方法。

34. 金属錯体触媒として、銅の錯体を用いる請求項33記載の製造方法。

5

35. 開始剤として、開始点以外に官能基を持つ有機ハロゲン化物、又は、開始点以外に官能基を持つハロゲン化スルホニル化合物を用いる請求項32～34のいずれか一項に記載の製造方法。

10 36. 開始剤として、開始点を複数持つ開始剤を用いる請求項32～35のいずれか一項に記載の製造方法。

37. 共役ポリエン化合物（II）を重合反応の終点で添加する請求項26～36のいずれか1項に記載の製造方法。

15

38. 請求項26～37のいずれか1項に記載の製造方法により得られる分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体を、さらにアルカリ性化合物で処理することにより残存していた末端ハロゲン基を除去して得ることのできる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体。

20

39. 請求項26～38のいずれか一項に記載の製造方法により得ることのできる、分子鎖末端に官能基を有するビニル系重合体。

25 40. ビニル系重合体が（メタ）アクリレート系重合体である請求項39に記載の重合体。

41. ビニル系重合体がアクリル酸エステル系重合体である請求項40に記載の重合体。

42. ビニル系重合体がアクリル酸ブチル系重合体である請求項41に記載の重合体。

43. 数平均分子量が500～100000である請求項39～42のいずれか一項に記載の重合体。

44. ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) の値が1.8未満である請求項39～43のいずれか一項に記載の重合体。

10

45. 請求項26～38のいずれか一項に記載の方法で製造できる分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に対し、架橋性シリル基を持つヒドロシラン化合物を反応させることにより製造することのできる、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体。

15

46. 請求項29、30、32、33、34、35、36、37又は38に記載の方法で製造できる分子鎖末端に水酸基又はアミノ基を有するビニル系重合体に対し、水酸基又はアミノ基と反応しうる官能基及び架橋性シリル基を持つ化合物を反応させることにより製造することのできる、分子鎖末端に架橋性シリル基を持つビニル系重合体。

20

47. (A) 請求項26～38のいずれか一項に記載の方法で製造できる分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体、及び、(B) ヒドロシリル基を少なくとも2個有する化合物、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

25

48. (A) 請求項29、30、32、33、34、35、36、37又は38に記載の方法で製造できる分子鎖末端に水酸基又はアミノ基を有するビニル系重合体、及び、(B) 水酸基又はアミノ基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する化合物、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

49. (B) 成分は多価イソシアネートである請求項48記載の硬化性組成物。

50. 請求項29、30、32、33、34、35、36、37又は38に記載の方法で製造できる分子鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体、を
5 含有することを特徴とする硬化性組成物。

51. (A) 請求項29、30、32、33、34、35、36、37又は3
8に記載の方法で製造できる分子鎖末端にエポキシ基を有するビニル系重合体、
10 及び、(B) エポキシ樹脂用硬化剤、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F8/00, 8/08, 8/30, 8/42, 20/10, 4/40, 4/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F8/00, 8/08, 8/30, 8/42, 20/10, 4/40, 4/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5523359, A (Exxon Chemical Patents Inc.), 04 June, 1996 (04.06.96), Column 6, lines 19 to 22; Columns 8, 9 & EP, 802934, A & JP, 10-510577, A	13, 17-18
X	US, 5763548, A (Carnegie-Mellon University), 09 June, 1998 (09.06.98), Claims	13-18
Y	& EP, 817806, A1 & JP, 10-509475, A	19-20
Y	US, 4808664, A (Dow Corning Corporation), 28 February, 1989 (28.02.89), Claims	13 19-20
A	& EP, 320259, A1 & JP, 1-197509, A	
	US, 5807937, A (Carnegie-Mellon University), 15 September, 1998 (15.09.98), Claims	1-51
	& EP, 861272, A & JP, 2000-500516, A	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 May, 2000 (02.05.00)

Date of mailing of the international search report
16 May, 2000 (16.05.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00452

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-25 pertain to a process for introducing a compound having a functional group and an internal alkenyl group into molecular ends of a polymer, a polymer obtained by the process, and a composition containing the polymer.

Claims 26-51 pertain to a process for introducing a conjugated polyene into molecular ends of a polymer, a polymer obtained by the process, and a composition containing the polymer.

Although the compound having a functional group and an internal alkenyl group is completely different in structure from the conjugated polyene, a feature of the invention resides in this point.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/00452

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/00、8/08、8/30、8/42、20/10、4/40、4/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/00、8/08、8/30、8/42、20/10、4/40、4/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5 5 2 3 3 5 9, A (Exxon Chemical Patents Inc.), Jun. 4. 1996 (04. 06. 96), 第6欄第19行-第2 2行, 第8欄, 第9欄 & EP, 8 0 2 9 3 4, A & JP, 10-5 1 0 5 7 7, A	13、 17-18
X	US, 5 7 6 3 5 4 8, A (Carnegie-Mellon University), J u n. 9. 1998 (09. 06. 98), 特許請求の範囲	13-18
Y	& EP, 8 1 7 8 0 6, A 1 & JP, 10-5 0 9 4 7 5, A	19-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 05. 00

国際調査報告の発送日

1 6.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8 2 1 5

電話番号 03-3581-1101 内線 6827

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US, 4808664, A (Dow Corning Corporation), Feb. 28. 1989 (28. 02. 89), 特許請求の範囲 & EP, 320259, A1 & JP, 1-197509, A	13 19-20
A	US, 5807937, A (Carnegie-Mellon University), Sep. 15. 1998 (15. 09. 98), 特許請求の範囲 & EP, 861272, A & JP, 2000-500516, A	1-51

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-25は、官能基及び内部アルケニル基を持つ化合物を重合体の分子末端に導入する方法、その方法によって得られる重合体、その重合体を含有する組成物に関するものである。

請求の範囲26-51は、共役ポリエンを重合体の分子末端に導入する方法、その方法によって得られる重合体、その重合体を含有する組成物に関するものである。

官能基及び内部アルケニル基を持つ化合物と共役ポリエンとは、全く異なる構造を持つ化合物であるが、この点を発明の特徴としている。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

THIS PAGE BLANK (USPTO)